



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08283554 A**(43) Date of publication of application: **29 . 10 . 96**

(51) Int. Cl.

C08L 67/02
B29C 49/00
C08L 69/00
// C08G 63/189
C08G 63/199

(21) Application number: **07179575**(22) Date of filing: **22 . 06 . 95**(30) Priority: **14 . 02 . 95 JP 07 49209**(71) Applicant: **KYODO PRINTING CO LTD NKK CORP**

(72) Inventor: **INOUE YOICHIRO**
KAI EIICHI
HAMASHI KAZUHIRO
SEKINE SHINICHI
SHIRANE TAKASHI
FUKAWA YUZO
MORI SHINICHIRO
HARADA YASUHIRO
KITAGAWA JUNICHI

(54) **POLYMER ALLOY OF COPOLYESTER RESIN AND POLYCARBONATE RESIN, AND PACKAGING MATERIAL AND PACKAGING CONTAINER MADE THEREFROM**

85°Cx30min and having sufficient gas barrier properties.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a polymer alloy which can give a food packaging container excellent in heat resistance, hot water resistance, etc., under specified sterilization conditions by blending a copolyester resin with a polycarbonate resin.

CONSTITUTION: This polymer alloy comprises a copolyester resin and a polycarbonate resin. The copolyester resin has a solubility parameter [defined by the formula (wherein Δe_i is the evaporation energy of each atom or each group of atoms; and Δv_i is its molar vol.)] of 10.8-11.9 and is produced from an acid component comprising 2,6-naphthalenedicarboxylic acid and terephthalic acid or their lower-alkyl esters and a glycol component comprising 1,4-cyclohexanedimethanol and ethylene glycol. The polymer alloy, when molded by a suitable method, gives a food packaging container exhibiting excellent resistances to heat, hot water, and cold impact under thermal sterilization conditions of

$$\delta = (\Sigma \Delta e_i / \Sigma \Delta v_i)^{1/2} = (\Sigma \Delta e_i / \Sigma \Delta v_i)^{1/2}$$

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-283554

(43) 公開日 平成8年(1996)10月29日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	L P E		C 0 8 L 67/02	L P E
B 2 9 C 49/00		9268-4F	B 2 9 C 49/00	
C 0 8 L 69/00	L P R		C 0 8 L 69/00	L P R
// C 0 8 G 63/189	N M E		C 0 8 G 63/189	N M E
63/199	N N B		63/199	N N B
審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 11 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-179575

(22) 出願日 平成7年(1995)6月22日

(31) 優先権主張番号 特願平7-49209

(32) 優先日 平7(1995)2月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000162113

共同印刷株式会社

東京都文京区小石川4丁目14番12号

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72) 発明者 井上 洋一郎

東京都文京区小石川4丁目14番12号 共同
印刷株式会社内

(72) 発明者 加井 栄一

東京都文京区小石川4丁目14番12号 共同
印刷株式会社内

(74) 代理人 弁理士 舘野 公一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共重合ポリエステル樹脂とポリカーボネート樹脂とのポリマーアロイ、並びにそれからなる包装材料及び包装容器

(57) 【要約】

【目的】 殺菌条件下での耐熱性、耐熱水性等に優れた食品用包装容器が得られるポリマーアロイを提供する。

【構成】 酸成分として2, 6-ナフタレンジカルボン酸及びテレフタル酸またはそれらの低級アルキルエステル、グリコール成分として1, 4-シクロヘキサジメタノール及びエチレングリコールからなる共重合ポリエステル樹脂と、ポリカーボネート樹脂とをブレンドしてポリマーアロイとする。共重合ポリエステル樹脂とポリカーボネート樹脂のブレンド比を50/50~80/20とする。

(2)

特開平 8-283554

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶解パラメータが10.8～11.9の範囲にある共重合ポリエステル樹脂とポリカーボネート樹脂とのポリマーアロイであって、前記共重合ポリエステル樹脂は、酸成分として2,6-ナフタレンジカルボン酸及びテレフタル酸またはそれらの低級アルキルエステル、グリコール成分として1,4-シクロヘキサジメタノール及びエチレングリコールからなる共重合体であることを特徴とするポリマーアロイ。

【請求項2】 前記共重合ポリエステル樹脂は、前記2,6-ナフタレンジカルボン酸とテレフタル酸またはそれらの低級アルキルエステルのモル数の比(2,6-ナフタレンジカルボン酸またはその低級アルキルエステル/テレフタル酸またはその低級アルキルエステル)が5/95～95/5、1,4-シクロヘキサジメタノールとエチレングリコールのモル数の比(1,4-シクロヘキサジメタノール/エチレングリコール)が3/47～95/5であり、かつ1,4-シクロヘキサジメタノールは、シス体とトランス体のモル比(シス体/トランス体)が0/100～40/60であることを特徴とする請求項1に記載のポリマーアロイ。

【請求項3】 前記共重合ポリエステル樹脂とポリカーボネート樹脂のブレンド比(共重合ポリエステル樹脂の重量/ポリカーボネート樹脂の重量)が、2/98～95/5であることを特徴とする請求項2に記載のポリマーアロイ。

【請求項4】 前記共重合ポリエステル樹脂とポリカーボネート樹脂のブレンド比(共重合ポリエステル樹脂の重量/ポリカーボネート樹脂の重量)が、50/50～80/20であることを特徴とする請求項2に記載のポリマーアロイ。

【請求項5】 請求項1,2,3または4に記載のポリマーアロイを主成分とする樹脂を成形して得られたことを特徴とするシート、フィルム等の包装材料。

【請求項6】 請求項5に記載の包装材料を真空成形または圧空成形して得られたことを特徴とする包装容器。

【請求項7】 請求項1,2,3または4に記載のポリマーアロイを主成分とする樹脂をタイレクトブロー成形、インジェクション成形、インジェクションブロー成形またはインジェクション二軸延伸ブロー成形して得られたことを特徴とする包装容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、共重合ポリエステル樹脂とポリカーボネート樹脂(PC)とをブレンドしてなるポリマーアロイ、並びにこのポリマーアロイを主成分とするシート、フィルム等の包装材料及びカップ、ボトル等の包装容器に関する。

【0002】

【従来の技術】 食品包装用の材料では、耐熱水性(耐白

2

化性)や透明性が要求されるため、従来ガラスが主に用いられてきたが、最近では、耐熱性等が改良されたプラスチックの使用が進んでいる。その中でも、ポリエステル樹脂の一種であるポリエチレンテレフタレート樹脂(PET)は、優れた物理的、化学的性質を有しており、リサイクル制度も整っていることから、食品包装用資材として幅広く使用されている。また、ナフタレン骨格を有するポリエチレン-2,6-ナフタレート樹脂(PEN)は、その分子鎖の剛直性、平面性から、PETに比べて機械的強度(ヤング率、破断強度)、耐熱性(長期熱安定性、寸法安定性)、化学的性質(耐薬品性、ガスバリアー性)等が優れており、近年脚光を浴びている。

【0003】ところで、食品衛生法第7条により、所定の食品について所定条件下で殺菌を行うことが義務付けられており、このため食品用包装容器では、食品の殺菌条件に耐えるに十分な耐熱性、耐熱水性(耐白化性)が求められることが多い。また、食品用包装容器では、内容物が確認できるように透明性が求められている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、PETからなる包装材料は、一般に高温高湿下では変形する。例えば、熱水殺菌処理を施す食品用容器として用いた場合には、該容器は65℃で変形が発生するため、このような用途には適さない。また、ポリエチレンテレフタレートコポリマーよりなる熱成形用シートは、87℃での耐熱性がないうえ、高温高湿下で数十分保持すると白化が生じて透明性を損なう欠点もあり、加熱殺菌を伴う用途には使用できないなどの問題があった。一方、PENは、90～100℃の熱水による殺菌処理での耐熱性、耐熱水性(耐白化性)に優れているものの、蓋材とのヒートシール性に劣る。

【0005】本発明は、従来の上記問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、85℃×30分の加熱条件(コールドスポット)または、これ以上の効力を有する殺菌条件下での耐熱性、耐熱水性(耐白化性)、耐衝撃性(耐寒落下強度)に優れ、十分なガスバリアー性を有し、ポリエステル系接着層を最内層とするアルミクロージャー(アルミ箔の蓋材)とのヒートシール性が良く、透明性及び紫外線遮断性にも優れた、ポリマーアロイ並びに、これを用いた包装材料及び包装容器を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明のポリマーアロイは、溶解パラメータが10.8～11.9の範囲にある共重合ポリエステル樹脂とポリカーボネート樹脂とのポリマーアロイであって、前記共重合ポリエステル樹脂は、酸成分として2,6-ナフタレンジカルボン酸及びテレフタル酸またはそれらの低級アルキルエステル、グリコール成分として1,4-シクロヘキサジメタノール

ル及びエチレングリコールからなる共重合体であることを特徴とする。

【0007】上記溶解パラメータ (δ) は、高分子材料の相溶性の尺度であって、Fedorsにより、下記【数1】で定義されたものである。

【0008】

【数1】

$$\delta = (E_v / v)^{1/2} = (\sum \Delta e_i / \sum \Delta v_i)^{1/2}$$

【0009】ここで Δe_i および Δv_i は、それぞれの原子または原子団の蒸発エネルギーおよびモル体積である。ただし、Tgが25℃以上の化合物については、高分子の最小繰返し単位中の主鎖骨格原子数nが3未満のときには4nを、nが3以上のときには2nを、それぞれ上記モル体積 Δv_i に加算する。

【0010】本発明のポリマーアロイでは、共重合ポリエステル樹脂の溶解パラメータ (δ) を10.8~11.9の範囲に限定しているが、11.1~11.9の範囲が、より好ましい。その理由は、 δ が10.8未満では紫外線遮断性、ガスバリア性が不十分となり、 δ が11.9を超えると透明性が低下するからである。

【0011】前記共重合ポリエステル樹脂は、フェノールと1,1,2,2-テトラクロロエタンの混合溶媒中、35℃での極限粘度（測定方法の詳細は後記する）が、0.5~1.2のものが好ましく、極限粘度0.55~0.7のものが更に好ましい。また、前記ポリカーボネート樹脂は、平均分子量が10,000~100,000のものが望ましい。共重合ポリエステル樹脂の極限粘度が1.2を超え、かつポリカーボネート樹脂の平均分子量が100,000を超えるとポリマーアロイの溶融粘度が高くなりすぎて成形が難しくなる。逆に、共重合ポリエステル樹脂の極限粘度が0.5未満で、かつポリカーボネート樹脂の平均分子量が10,000未満であると、成形品がもろくなってしまう。

【0012】前記共重合ポリエステル樹脂では、前記2,6-ナフタレンジカルボン酸とテレフタル酸またはそれらの低級アルキルエステルのモル数の比（2,6-ナフタレンジカルボン酸またはその低級アルキルエステル／テレフタル酸またはその低級アルキルエステル）が5/95~95/5、1,4-シクロヘキサジメタノールとエチレングリコールのモル数の比

（1,4-シクロヘキサジメタノール／エチレングリコール）が53/47~95/5であり、かつ1,4-シクロヘキサジメタノールは、シス体とトランス体のモル比（シス体／トランス体）が0/100~40/60であること（請求項2）が更に好ましい。その理由は、2,6-ナフタレンジカルボン酸の割合が5モル%未満でテレフタル酸が95モル%を超えると、前記ポリマーアロイの耐熱性、耐熱水性（耐白化性）が低下し、2,6-ナフタレンジカルボン酸の割合が95モル%を超えテレフタル酸が5モル%未満であると、前記ポリマ

ーアロイの透明性、ヒートシール性が低下するためである。また、1,4-シクロヘキサジメタノールの割合が53モル%未満でエチレングリコールが47モル%を超えると、前記ポリマーアロイの透明性、ヒートシール性が低下し、1,4-シクロヘキサジメタノールの割合が95モル%を超えエチレングリコールが5モル%未満であると、前記ポリマーアロイの熱水中での耐白化性が低下するからである。また、1,4-シクロヘキサジメタノールのシス体とトランス体のモル比において、シス体の割合が10mol%を超えると、すなわちトランス体の割合が90mol%未満であると、耐熱性が低下し、包装容器として適さなくなる。

【0013】前記共重合ポリエステル樹脂とポリカーボネート樹脂のブレンド比（共重合ポリエステル樹脂の重量／ポリカーボネート樹脂の重量）は、2/98~95/5であること（請求項3）が、更に好ましい。その理由は、上記ブレンド比の範囲内にあれば、ポリマーアロイの透明性、耐熱性、耐熱水性、紫外線遮断性（耐候性）、成形性の全てが優れたものとなるからである。

【0014】前記共重合ポリエステル樹脂とポリカーボネート樹脂のブレンド比（共重合ポリエステル樹脂の重量／ポリカーボネート樹脂の重量）は、50/50~80/20であること（請求項4）が、更に好ましい。その理由は、上記ブレンド比の範囲内にあれば、ポリマーアロイの透明性、耐熱性、耐熱水性、紫外線遮断性（耐候性）、成形性が優れたものとなるのに加えて、耐寒衝撃性、PETの4倍以下のガスバリア性および、PETとのヒートシール性にも優れたポリマーアロイが得られるからである。

【0015】本発明のポリマーアロイ、特に請求項4に記載のポリマーアロイを主成分とする樹脂を成形することにより、耐熱性、耐熱水性（耐白化性）など、前記した種々の特性を満足するフィルム、シート等の包装材料やカップ、ボトル等の包装容器が得られる。この場合、前記包装材料は、前記ポリマーアロイを主成分とする樹脂を押し出し成形することにより得られ、前記包装容器は、フィルム、シート等の前記包装材料を真空成形または圧空成形する、あるいは前記ポリマーアロイを主成分とする樹脂をダイレクトブロー成形、インジェクション成形、インジェクションブロー成形またはインジェクション二軸延伸ブロー成形することにより製造することができる。

【0016】本発明に係る共重合ポリエステル樹脂の製造に際しては、2,6-ナフタレンジカルボン酸およびテレフタル酸またはそれらの低級アルキルエステルと、エチレングリコールおよび1,4-シクロヘキサジメタノールを主たる出発原料として高分子量のポリエステルを得る。この場合、先ずビス- β -ヒドロキシエチル-2,6-ナフタレートとジメチルシクロヘキサントレフタレートまたはビス- β -ヒドロキシシクロヘキサ

5

ー2, 6-ナフタレートとジヒドロキシエチルテレフタレートとを主とするか、またはこれらの組合せのエステル交換反応物を得る第一工程と、これをさらに重縮合する第二工程に分けるのが通例である。

【0017】第一工程では、ジカルボン酸成分とグリコール成分をエステル化するか、またはジカルボン酸の低級アルキルエステルとグリコール成分をエステル交換反応させるが、本発明においては、これらのいずれの反応を採用してもよい。エステル化反応では、2, 6-ナフタレンジカルボン酸およびテレフタル酸と、これらの酸の合計モル数のおよそ0.8倍以上、好ましくは1~5倍のモル数のグリコール成分とを反応させる。また、第一工程のエステル交換反応によるエステル交換反応体の合成は、公知の方法に従って行えばよい。

【0018】エステル交換触媒は、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルの合成に使用できるものであればよく、例えばLi, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Ge, Sn, Pb, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, SbおよびCoからなる群から選ばれた金属のカルボン酸アルコラート、酸化物または酢酸塩等の塩を挙げることができる。また、エステル交換触媒としては、これらのうちから一つを選んで使用してもよいし、複数のものを併用することもできる。これら触媒の使用量は、ジカルボン酸成分に対し10~1000ミリモル%程度が好ましい。エステル交換反応の温度は、通常150~260℃の範囲内であり、好ましくは220~240℃である。反応時間は所定の反応率以上、通常80%以上に達する迄であり、反応の結果生成する低級アルコールの留出が殆どなくなるまで行えばよい。

【0019】第二工程では、第一工程により得られた低重合体物を減圧下加熱し、重縮合反応を行うが、本発明においては第二工程を開始する前後、具体的には、第一工程が実質的に終了した後で、かつ極限粘度が0.2を超えない時期に重縮合触媒、例えばMn, Ge, Sn, Ti, Sbからなる群から選ばれた金属のカルボン酸、アルコラートまたは酸化物等の一種または二種以上を添加し重縮合反応を行う。触媒の使用量は、ジカルボン酸成分に対し10~1000ミリモル%程度でよい。このとき必要に応じて各種の添加剤、例えば耐光剤、耐候剤、静電防止剤、熱安定化剤、遮光剤、顔料等を単独に、または複数種類を組み合わせることで添加することができる。更に、これらの添加剤のうち幾つかは、第一工程及び/又は第二工程の中期或いは後期、更にはフィルム成形直前に配合することもできる。添加量は、樹脂100モルに対して1~1200ミリモル%、好ましくは5~1000ミリモル%である。

【0020】重縮合触媒を添加した後、脱グリコール反応により高重合度の共重合体を得るための第二工程に入る。第二工程では、反応の進行と共に系を加熱し、反応

(4)

特開平 8-283551

6

温度を徐々に上げていく。つまり反応開始時は200~250℃で、最終的には270~310℃程度迄加熱する。また、反応系内も徐々に減圧状態にし、反応開始時は常圧で最終的には10mmHg以下、好ましくは1mmHg以下とするのがよい。更に、この溶解法による重合反応の時間は、得られる生成物の極限粘度により決められるが、あまり長くは経済的に不利になるとともに、熱分解反応も同時に進行するので、0.5~5時間、好ましくは1~4時間とする。溶解法による重合が終了した後は通常、ポリマーを不活性ガストリ窒素ガスで加圧して反応容器から吐出し、冷却・切断して所望の形状・寸法に揃える。

【0021】続いて、このポリエステル共重合体を乾燥工程に供する。これは、水分の存在下で溶解押出すると、ポリエステル共重合体が加水分解を起こして、分子量が極端に低下するためである。この乾燥工程では、乾燥後のポリエステル共重合体の水分量を100ppm以下、好ましくは50ppm以下とすることが必要である。この乾燥工程の条件や装置としては、通常の熱可塑性ポリマー特にポリエステル樹脂の乾燥に使われているものを適用することができる。なお、乾燥温度は120℃以下が好ましい。

【0022】次に、本発明に係るポリカーボネート樹脂について説明する。本発明に使用されるポリカーボネート樹脂はジフェニルアルカンを骨格としてもつポリカーボネート樹脂であり、具体的には1, 1'-ジオキシフェニルアルカン化合物とホスゲンまたはジフェニルカーボネートとより得られるポリカーボネートである。1, 4'-ジオキシフェニルアルカン化合物としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが代表的なものである。これら本発明に使用するポリカーボネート樹脂の平均分子量は通常10,000から100,000程度であり、例えば21,000~23,000のもの、あるいは23,000~25,000のものが使用される。このようなポリカーボネート樹脂は、耐熱性、透明性に優れた物性をもち、さらに本発明に係る前記ポリエステル共重合体が、酸成分の2, 6-ナフタレンジカルボン酸とテレフタル酸のモル比が5/5~9/5、グリコール成分の1, 4-シクロヘキサジメタノールとエチングリコールのモル比が、5/3~4/7~9/5である場合には、このポリエステル共重合体との相溶性にも問題がない。

【0023】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、以下の実施例における各物性の測定方法および試験方法は、次のとおりである。

【0024】〔共重合ポリエステル樹脂の極限粘度の測定〕試料樹脂をフェノールと1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの混合溶媒(重量比60/40)に100℃、1時間で濃度が0.2~1.0g/dlになるよう

(5)

特開平 8-283551

7

8

に溶解させ、ウペローデ型毛細管粘度計を用いて35℃で測定し、溶液粘度を0g/dlの値に外挿して極限粘度を求めた。

【0025】〔共重合ポリエステル樹脂の組成比の測定〕試料樹脂を塩基性溶液中で加水分解し、該加水分解物をガスクロマトグラフィーにより2,6-ナフタレンジカルボン酸/テレフタル酸、1,4-シクロヘキサジメタノール/エチレングリコール各成分の定量を行い、組成比を決定した。

【0026】〔加熱処理による耐熱性（耐熱変形性）、耐熱水性（耐白化性）試験〕pH4.0未満水分活性

＊(Aw)0.94未満の食品のF値（加熱殺菌致死時）はF(5℃/65℃)、pH4.0以上4.6未満水分活性(Aw)0.94未満の食品のF値（加熱殺菌致死時）はF(8℃/85℃)で示される。食品自身の殺菌温度と時間の関係は下記の〔表1〕に示した。〔表1〕より容器の耐熱性は実験的に求められ100cc容器では87℃で20分間の耐熱性を必要とし、さらに89℃で12分間の耐熱性を必要とする。

【0027】

【表1】

殺菌の温度と時間の関係

〔Z=5℃とした場合の65℃10分間に相当する各温度における殺菌時間〕		〔Z=8℃とした場合の85℃30分間に相当する各温度における殺菌時間〕	
TEMP (℃)	F(5℃/65℃) (min)	TEMP (℃)	F(8℃/85℃) (min)
56.0	630.9573	75.0	533.4838
57.0	398.1071	76.0	400.0564
58.0	251.1886	77.0	300.0000
59.0	158.4893	78.0	224.9682
60.0	100.0000	79.0	168.7023
61.0	63.0957	80.0	126.5089
62.0	39.8107	81.0	94.8683
63.0	25.1188	82.0	71.1412
64.0	15.8489	83.0	53.3483
65.0	10.0000	84.0	40.0056
66.0	6.3095	85.0	30.0000
67.0	3.9810	86.0	22.4968
68.0	2.5118	87.0	16.8702
69.0	1.5848	88.0	12.6508
70.0	1.0000	89.0	9.4868
71.0	0.6309	90.0	7.1141
72.0	0.3981	91.0	5.3348
73.0	0.2511	92.0	4.0005
74.0	0.1584	93.0	3.0000
75.0	0.1000	94.0	2.2496
76.0	0.0630	95.0	1.6870
77.0	0.0398	96.0	1.2650
78.0	0.0251	97.0	0.9486
79.0	0.0158	98.0	0.7114
80.0	0.0100	99.0	0.5331
81.0	0.0063	100.0	0.4000
82.0	0.0039		
83.0	0.0025		
84.0	0.0015		
85.0	0.0010		
86.0	0.0006		
87.0	0.0003		
88.0	0.0002		
89.0	0.0001		
90.0	0.0001		

【0028】F(Z/基準温度)値（加熱致死時間）：基準温度で加熱したとき菌数がN₀からNまで減少させるに必要な加熱時間（分）

Z値：D値の10倍又は1/10倍に対応する温度変化（殺菌対象とする細菌の実測値から適用）（一般に10℃、18°F）

D値：一定温度で微生物を加熱したときその生残数を1/10に減少させるため必要な時間（分）

基準温度：

高酸性食品……65.0℃（149°F）

酸性食品……85.0℃（185°F）

低酸性食品……121.1℃（250°F）

F₀ 値：

基準温度121.1℃

Z=10℃のF値

【0029】下記の実施例及び比較例において、成形により製造されたカップ状成形品の耐熱性、耐熱水性（耐発火性）は、pH4.0以上4.6未満水分活性(Aw)0.94未満の食品の加熱殺菌条件である85℃で30分間加熱（コールドスポット）、pH4.0未満水分活性(Aw)0.94未満の食品加熱殺菌条件である65℃で10分間加熱（コールドスポット）の1つとして100cc容量の容器を87℃20分間または89℃12分間湯浴恒温槽につけて容器容量変化、結晶化によ

9

る白化を調べ評価した。評価方法は次に示した。

【0030】〔評価基準〕

(i) 耐熱性

○：容量変化が2%未満（変形なし）

△：容量変化が2%以上、3%未満（わずかに変形あり）

×：容量変化が3%以上（変形大）

(ii) 耐熱水性（耐白化性）：目視による

○：白化せず

△：若干白化あり

×：完全に白化

【0031】〔ヒートシール性試験〕成形により製造されたカップ状成形品と、ポリエステル系接着剤を最内層とするアルミクロージャーとを、190℃×1秒×荷重20kg/cm²でヒートシールを行った。ヒートシール強度が180度剥離で1200～2200g/15mmを良（○）とし、1200g/15mm未満を不可（×）とした。

【0032】〔耐寒衝撃性（耐寒落下強度）試験〕成形により製造されたカップ状成形品（φ80mm、深さ27mm、厚さ0.3mm）に4℃の日本酒95gを充填・シールし、0℃にて保冷後、高さ100cmからコンクリート床面上に底面部があたるように2回続けて垂直に落下させ、割れ、漏れのいずれもないものを○とした。この場合、カップ状成形品は、その底部がPタイルと衝突するようにした。なお、食品規格落下試験の条件は、容器への食品充填料×落下距離＝100g未満×80cmである。

【0033】〔ガスバリアー試験（酸素透過係数の測定）〕ジーエルサイエンス（株）製、商品名「GPM-250型 ガス透過試験機」を使用し、23℃・常圧下、ガスクロマトグラフィー法により、測定ガスとして純酸素を用い、成形したポリマーアロイシートのガスバリアー性を測定した。この場合、酸素透過係数が 2.0×10^{-11} (cm³・cm/cm²・sec・cmHg) 未満、すなわちPETの酸素透過係数の4倍未満であるものを良（○）とし、酸素透過係数が 2.0×10^{-11} 以上であるものを不良（×）とした。

【0034】〔透明性試験〕株式会社東洋精器製作所製の直読ヘイズメーターを用い、JIS K-6714、6717に従い、厚さ500μmのシートを用い、下記〔数2〕で求められるヘイズ値（曇度）により評価した。この場合、ヘイズ値が5%未満を◎とし、5%以上%で20%未満を○とし、20%以上を×とした。

【0035】

〔数2〕ヘイズ値（%）＝（拡散透過率／全光線透過率）×100

【0036】〔紫外線遮断性（280nm～350nm *

(6)

特開平 8-283554

10

*m)〕日本分光株式会社製の分光光度計UVES Tを使用し、厚さ500μmのシートに200～900nmの光を照射し、280～350nmの紫外線の透過率により評価した。この場合、透過率1%未満を○とし、1%以上を×とした。

【0037】〔共重合ポリエステル樹脂の調製（実施例1～35）〕

実施例1

①2, 6-ジメチルナフタレート（A）5モル%とジメチルテレフタレート（B）95モル%からなるジカルボン酸原料と、②シス体とトランス体のモル比が0/100の1, 4-シクロヘキサジメタノール（C）53モル%とエチレングリコール（D）47モル%からなるグリコール原料と、③チタニウムテトラフトキシモノマーO、0.2モル%と、④酸化マンガンO、0.2モル%とを反応容器に入れ、180～240℃でまで昇温して留出液がなくなるまでエステル交換反応を行い低重合体を得た。次に、リン酸トリメチルO、0.1モル%、三酸化アンチモンO、0.2モル%の順に加えて240℃から260℃でまで昇温するとともに、10mmHgまで減圧し高真空とした。この温度および圧力に保持して重縮合を行い、粘度が0.6の共重合ポリエステル樹脂を調製した。

【0038】この共重合体のジカルボン酸成分比A/B、グリコール成分比C/Dは重トリフルオロ酢酸を測定溶媒とした¹H-NMRから、モノマー単位までアルカリ加水分解後、常圧下ガスクロマトグラフィーによる測定から、それぞれ5/95、53/47であることが確認された。この共重合ポリエステル樹脂の組成を後記〔表1〕に示す。この表において「NDC」はナフタレンジカルボン酸を、「TFA」はテレフタル酸を、「CHDM」は1, 4-シクロヘキサジメタノールを、

「EG」はエチレングリコールを、それぞれ示す。また、「NDC/TFA」、「CHDM/EG」、「cis/trans（シス体/トランス体比）」は、いずれもモル比（但し、合計100モル%）を表す。さらに、「ブレンド比」は、（共重合ポリエステル樹脂の重量/ポリカーボネート樹脂の重量）を表す。

【0039】実施例2～35、比較例1～13
前記カルボン酸成分比A/B、前記グリコール成分比C/Dおよび、1, 4-シクロヘキサジメタノールにおけるシス体とトランス体の比を種々に変えた以外は実施例1と同様の操作を行い、目的の共重合ポリエステル樹脂を調製した。これらの共重合ポリエステル樹脂の組成を〔表2〕、〔表3〕、〔表4〕に示す。

【0040】

〔表2〕

共重合ポリエステル樹脂

アロイ 圧空成形品の特性

(7)

特開平 8-283554

11

12

	NDC/ TPA	CHDM/ EG	CHDM cis/ trans	δ	ブレンド 比	UV							
						A	B	C	D	E	F		
実施例													
1	5/95	53/47	0/100	11.38	70/30	○	○	○	○	○	○	○	○
2	5/95	53/47	24/76	11.38	70/30	○	○	○	○	○	○	○	○
3	5/95	53/47	40/60	11.38	70/30	○	○	○	○	○	○	○	○
4	5/95	87/13	0/100	10.96	70/30	○	○	○	○	○	◎	○	○
5	5/95	87/13	24/76	10.96	70/30	○	○	○	○	○	◎	○	○
6	5/95	87/13	40/60	10.96	70/30	○	○	○	○	○	◎	○	○
7	5/95	95/5	0/100	10.87	70/30	○	○	○	○	○	◎	○	○
8	5/95	95/5	24/76	10.87	70/30	○	○	○	○	○	◎	○	○
9	5/95	95/5	40/60	10.87	70/30	○	○	○	○	○	◎	○	○
10	50/50	53/47	0/100	11.60	70/30	○	○	○	○	○	○	○	○
11	50/50	53/47	24/76	11.60	70/30	○	○	○	○	○	○	○	○
12	50/50	53/47	40/60	11.60	70/30	○	○	○	○	○	○	○	○
13	50/50	87/13	0/100	11.18	70/30	○	○	○	○	○	◎	○	○
14	50/50	87/13	24/76	11.18	50/50	○	○	○	○	○	◎	○	○
15	50/50	87/13	24/76	11.18	70/30	○	○	○	○	○	◎	○	○
16	50/50	87/13	24/76	11.18	80/20	○	○	○	○	○	◎	○	○
17	50/50	87/13	40/60	11.18	70/30	○	○	○	○	○	◎	○	○
18	50/50	95/5	0/100	11.08	70/30	○	○	○	○	○	◎	○	○

【0041】

* * 【表3】

共重合ポリエステル樹脂					アロイ	圧空成形品の特性							
NDC/ TPA	CHDM/ EG	cis/ trans	CHDM δ	ブレンド 比	A	B	C	D	E	F	UV		
実施例													
19	50/50	95/5	24/76	11.08	70/30	○	○	○	○	○	◎	○	
20	50/50	95/5	40/60	11.08	70/30	○	○	○	○	○	◎	○	
21	95/5	53/47	0/100	11.84	70/30	○	○	○	○	○	○	○	
22	95/5	53/47	24/76	11.84	70/30	○	○	○	○	○	○	○	
23	95/5	53/47	40/60	11.84	70/30	○	○	○	○	○	○	○	
24	95/5	87/13	0/100	11.40	70/30	○	○	○	○	○	○	○	
25	95/5	87/13	24/76	11.40	70/30	○	○	○	○	○	○	○	
26	95/5	87/13	40/60	11.40	70/30	○	○	○	○	○	○	○	
27	95/5	95/5	0/100	11.30	70/30	○	○	○	○	○	○	○	
28	95/5	95/5	24/76	11.30	70/30	○	○	○	○	○	○	○	
29	95/5	95/5	40/60	11.30	70/30	○	○	○	○	○	○	○	
30	50/50	87/13	24/76	11.18	30/70	○	○	○	×	○	◎	○	
31	50/50	87/13	24/76	11.18	90/10	○	○	×	○	○	◎	○	
32	50/50	89/11	24/76	11.16	2/98	○	○	○	×	×	◎	○	
33	50/50	89/11	24/76	11.16	95/5	○	○	×	○	○	◎	○	
34	50/50	69/31	24/76	11.40	50/50	○	○	○	○	○	○	○	
35	75/25	85/15	24/76	11.32	50/50	○	○	○	○	○	○	○	

(8)

特開平 8-283554

13

14

【0042】

* * 【表4】

共重合ポリエステル樹脂					アロイ	圧空成形品の特性							
		CHDM	δ	ブレンド		A	B	C	D	E	F	UV	
XDC/ TPA	CHDM/ EG	cis/ trans		比									
比較例													
1	-----	-----	-----	-----	0/100	○	○	○	×	×	◎	×	
2	100/0	50/50	24/76	11.91	50/50	○	○	○	○	×	×	○	
3	100/0	0/100	-----	12.55	50/50	○	○	○	○	×	×	○	
4	0/100	100/0	24/76	10.78	50/50	×	×	○	×	○	◎	×	
5	0/100	50/50	24/76	11.40	50/50	×	×	○	○	○	○	×	
6	0/100	0/100	-----	12.01	50/50	×	×	○	○	○	×	×	
7	95/5	40/60	24/76	12.00	50/50	○	○	○	○	○	×	○	
8	95/5	50/50	24/76	11.93	70/30	○	○	○	○	○	×	○	
9	2/98	87/13	24/76	10.95	70/30	×	×	○	○	○	◎	×	
10	50/50	98/2	24/76	11.04	70/30	○	○	○	×	×	◎	○	
11	98/2	53/47	24/76	11.92	70/30	○	○	○	○	×	×	○	
12	5/95	53/47	50/50	11.38	70/30	×	○	○	○	○	○	○	
13	5/95	95/5	50/50	10.87	70/30	×	○	○	○	○	◎	○	
14	50/50	53/47	50/50	11.60	70/30	×	○	○	○	○	○	○	
15	50/50	95/5	50/50	11.08	70/30	×	○	○	○	○	◎	○	
16	95/5	95/5	50/50	11.30	70/30	×	○	○	○	○	○	○	
17	95/5	95/5	50/50	11.30	70/30	×	○	○	○	○	○	○	
18	50/50	87/13	50/50	11.18	50/50	×	○	○	○	○	◎	○	
19	50/50	87/13	50/50	11.18	80/20	×	○	○	○	○	◎	○	

【0043】【実施例1の共重合ポリエステル樹脂とPCのポリマーアロイ】実施例1で得られた共重合ポリエステル樹脂を所定形状・寸法のペレットに成形した後、乾燥し、このペレットとPCのペレット【三菱ガス化学（株）製、商品名「ユーピロンS2000」、平均分子量23,000~25,000）を、重量比（共重合ポリエステル樹脂/PC）を70/30として混合し、該混合ペレットを同方向二軸押出機により290℃で押し出し、厚さ0.6mmのシートを成形した。このシートを用い、圧空成形機により直径φ80mm、深さ27mm、厚さ0.3mmのカップ状の成形品を製造した。この圧空成形の条件は、プラグ温度140℃、圧空圧力6kg/cm²、キャビティー温度20℃、シート表面温度155℃、1サイクル2~5秒とした。次に、各種物性を前記試験方法により調べた。

【0044】前記カップでは耐熱性（A）、耐熱水性（B）、耐寒落下強度（C）、ガスバリアー性（D）、ヒートシール性（E）、透明性（F）、紫外線遮断性（UV）のいずれも、食品容器として充分なものである（○印）ことが確認された。以上の結果を【表2】に併記した。なお、共重合ポリエステル樹脂/PCは重量比を表している。

【0045】【実施例2~13、実施例17~35、比較例1~19の共重合ポリエステル樹脂とPCのポリマーアロイ】実施例1の共重合ポリエステル樹脂・PCポリマーアロイの場合と同じ要領で、これらのポリマーアロイからなる成形カップの物性を調べた。その結果を【表2】、【表3】、【表4】にまとめて示す。なお、共重合ポリエステル樹脂/PCは重量比を表している。これらの表から明らかなように、実施例2~29および実施例34、35のポリマーアロイでは、耐熱性

（A）、耐熱水性（B）、耐寒落下強度（C）、ガスバリアー性（D）、ヒートシール性（E）、透明性

（F）、紫外線遮断性（UV）のいずれも充分な食品容器が得られる。共重合ポリエステル樹脂においてナフタレンジカルボン酸（XDC）を70モル%以下、かつエチレングリコール（EG）を25モル%以下とすることにより、ヘイズ値が5%未満となり透明性に特に優れた成形品が得られることがわかる。また、比較例2、3、6、7、8、11から、溶解パラメータ（ δ ）が11.9を超えると透明性が低下することが、比較例4から、溶解パラメータが10.8未満であると紫外線遮断性、ガスバリアー性が低下することがわかる。さらに、請求項3の限定条件を満たす実施例では耐熱性（A）、耐熱

(9)

特開平 8-283554

15

水性(B)、透明性(F)、紫外線遮断性(UV)のいずれも充分となり、請求項4の限定条件を満たす実施例では耐熱性(A)～紫外線遮断性(UV)の全てに優れた食品容器が得られる。

【0046】〔実施例14、15、16の共重合ポリエステル樹脂とPCのポリマーアロイ〕実施例1の共重合ポリエステル樹脂・PCポリマーアロイの場合と同じ要領で、共重合ポリエステル樹脂とPCのブレンド比を種々に変えて厚さ0.6mmのシートを成形し、これらのシートを用いて実施例1と同じ要領で成形カップを作製し、その物性を調べた。その結果を〔表2〕に示す。

【0047】前記カップでは耐熱性(A)、耐熱水性(B)、耐寒落下強度(C)、ガスバリアー性(D)、ヒートシール性(E)、透明性(F)、紫外線遮断性(UV)のいずれも、食品容器として充分なものであることが確認された。以上の結果を〔表2〕に併記した。

【0048】〔実施例30の共重合ポリエステル樹脂とPCのポリマーアロイ〕実施例1の共重合ポリエステル樹脂・PCポリマーアロイの場合と同様の要領で、共重合ポリエステル樹脂とPCのブレンド比(共重合ポリエステル樹脂/PC:重量比)を30/70とした場合のポリマーアロイからなる、厚さ0.6mmのシートを成形し、そのガスバリアー性を調べた。その結果、酸素透過率は $3.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ であった。これに対し、従来のPET製シートの酸素透過率は $5.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ であった。このように前記ポリマーアロイからなるシートでは、PET製シートの酸素透過率の4倍を超えるため、賞味期限が3カ月程度の短いものにも使用できなくなり、ガスバリアー性が不十分であることがわかった。なお、耐熱性など、その他の物性は充分であった。以上の結果を〔表3〕に併記した。

【0049】〔実施例31の共重合ポリエステル樹脂とPCのポリマーアロイ〕実施例14の共重合ポリエステル樹脂・PCポリマーアロイの場合と同じ要領で、共重合ポリエステル樹脂とPCのブレンド比(共重合ポリエステル樹脂/PC:重量比)を90/10とした場合のポリマーアロイからなる、厚さ0.6mmのシートを成形し、このシートを用いて直径φ80mm、深さ27mmのカップ状の成形品を製造し、このカップについて実施例14の共重合ポリエステル樹脂・PCポリマーアロイ

16

※イの場合と同じ要領で各種物性を調べた。その結果、耐寒落下強度が不十分であることがわかった。なお、その他の耐熱性、耐熱水性等は充分であった。

【0050】ここで〔表2〕、〔表3〕、〔表4〕の結果について補足説明すると、実施例30のポリマーアロイは、ブレンド比:共重合ポリエステル樹脂/PCが30/70であり、請求項3の限定範囲内にはあるものの、請求項4の限定範囲外にある。このため、ガスバリアー性に劣っている。実施例31のポリマーアロイは、ブレンド比:共重合ポリエステル樹脂/PCが90/10であり、同じく請求項4の限定範囲外にあるため耐寒衝撃性に劣る。実施例32のポリマーアロイは、ブレンド比:共重合ポリエステル樹脂/PCが20/80であり、同じく請求項4の限定範囲外にあるためガスバリアー性とヒートシール性に劣る。また、実施例33のポリマーアロイは、ブレンド比:共重合ポリエステル樹脂/PCが95/5であり、同じく請求項4の限定範囲外にあるため耐寒衝撃性に劣る。また、比較例8および比較例10のポリマーアロイでは、CDM/E比が請求項2の限定範囲外にあるため、前者では透明性が、後者ではガスバリアー性およびヒートシール性が劣っている。さらに、比較例9および比較例11のポリマーアロイでは、NDG/TPA比が請求項2の限定範囲外にあるため、前者では耐熱性および耐熱水性が、後者ではヒートシール性および透明性が劣っている。また、比較例12～19のポリマーアロイでは、CDM/Eのシス体とトランス体のモル比(シス体・トランス体)が請求項2の限定範囲外にあるため、耐熱性が劣っている。

【0051】比較例20～23、実施例34～38次に、上記実施例14の共重合ポリエステル樹脂と、実施例1で用いたものと同一のPCを用いて、共重合ポリエステル樹脂とPCのブレンド比(共重合ポリエステル樹脂/PCの重量比)を種々に変えた場合のポリマーアロイからなる成形カップの耐熱性を詳細に調べた。この場合、前述の100cc容量の成形したカップを87℃の湯浴恒温槽に浸漬する時間を30分間とし、カップの容量変化を調べた。比較のために、PC単体からなるカップについても耐熱性を試験した。試験条件と結果を下記〔表5〕に示す。

【0052】

〔表5〕

比較例	ブレンド比 (重量比)	湯浴の 温度(℃)	湯浴への浸漬時間別の耐熱性	
			30分	
20	95/5	87	×	
21	90/10	87	△	
22	30/70	87	○	
23	0/100	87	○	

(10)

特開平 8-283554

17

18

実施例

36	80/20	87	○
37	70/30	87	○
38	50/50	87	○

【0053】【表5】から明らかなように、共重合ポリエステル樹脂／PC比を50/50～80/20の範囲内に設定することにより、十分な耐熱性を有する食品用包装容器を製造することができる。

【0054】実施例39

上記実施例14の共重合ポリエステル樹脂と、実施例1で用いたものと同じのPCを用いて、共重合ポリエステル樹脂とPCのブレンド比を種々に変えた場合のポリマーアロイからなる成形シートについて、ガスバリアー性（酸素透過率）を試験した。なお、比較のために、PC単体からなるシートおよび市販のPET製シートについても調べた。結果を図1に示す。図1から明らかなように、①前記ポリマーアロイの共重合ポリエステル樹脂含有量（重量%）が多くなるに従って酸素透過率が直線的に低下し、②共重合ポリエステル樹脂含有量を50～80重量%とすることにより酸素透過率を $2.0 \times 10^{-11} \sim 7.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ （以下、酸素透過率の単位はこれと同じ）の範囲内に抑えることができる。また、前記PETシートの酸素透過率は

5. 8×10^{-12} であり、これと、共重合ポリエステル樹脂含有量が50～80重量%の前記ポリマーアロイシートの酸素透過率とを比較すると、後者の酸素透過率はPETシートの4倍以下であることがわかる。また、PC単体からなるシートの酸素透過率は 7.7×10^{-11} であった。

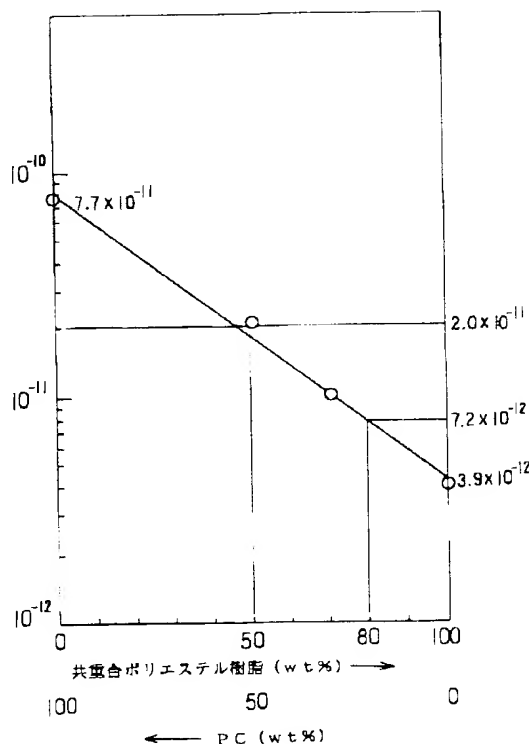
【0055】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明によれば耐熱性、耐熱水性（耐白化性）、耐寒衝撃性（耐寒落下強度）に優れ、十分なガスバリアー性、およびアルミクロージャーとのヒートシール性を有し、透明性および紫外線遮断性にも優れたポリマーアロイが提供でき、またこのポリマーアロイを適宜の方法で成形することで、極めて優れた特性を有する包装材料および食品用包装容器を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】共重合ポリエステル樹脂とPCの混合比と、該混合樹脂を成形して得られたシートの酸素透過率との関係を示すグラフである。

【図1】



(11)

特開平 8-283554

フロントページの続き

(72)発明者 浜氏 和広
東京都文京区小石川4丁目14番12号 共同
印刷株式会社内

(72)発明者 関根 伸市
東京都文京区小石川4丁目14番12号 共同
印刷株式会社内

(72)発明者 白根 隆志
東京都文京区小石川4丁目14番12号 共同
印刷株式会社内

(72)発明者 府川 雄三
東京都文京区小石川4丁目14番12号 共同
印刷株式会社内

(72)発明者 森 慎一郎
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(72)発明者 原田 泰宏
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(72)発明者 北川 淳一
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内